

9/3,AB/24

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0002935274

WPI ACC NO: 1984-013077/

XRAM Acc No: C1984-005488

**Preparative elution chromatography with supercritical eluant - at moderate temp. for purificn. e.g. of naphthalene with n-pentane eluant**

Patent Assignee: SOC NAT ELF AQUITAINE (ERAP)

Inventor: FERRUT M

8 patents, 13 countries

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
FR 2527934	A	19831209	FR 19829649	A	19820603	198403 B
EP 99765	A	19840201	EP 1983401040	A	19830525	198406 E
JP 59017157	A	19840128	JP 198397053	A	19830602	198410 E
US 4478720	A	19841023	US 1983499597	A	19830531	198445 E
EP 99765	B	19851030	EP 1983401040	A	19830525	198544 E
DE 3361112	G	19851205				198550 E
CA 1202913	A	19860408				198621 E
JP 1990048061	B	19901023	JP 198397053	A	19830602	199046 E

Priority Applications (no., kind, date): FR 19829649 A 19820603

#### Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
FR 2527934	A	FR	12	2	
EP 99765	A	FR			
Regional Designated	States,Original:	AT BE CH DE GB IT LU NL SE			
EP 99765	B	FR			
Regional Designated	States,Original:	AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE			
CA 1202913	A	EN			

#### Alerting Abstract FR A

Fractionation is described by elution chromatography, using a constant circulating flow of supercritical fluid as eluent. The mixt. for sepn. is injected periodically into the eluant at the column inlet, and the fractions, after detection at the column outlet, are each directed to one or more separators. In a separator, gaseous eluant is sepd. from mixt. component by heating and pressure release, before being purified, returned to the critical state and recycled.

Hydrocarbons etc., esp. naphthalene, can be purified. Fractionation temps. can be much lower than in gas-phase preparative chromatography, so stabilizing prods. and stationary phases. Sepn. of eluant and prod. is much easier than in gas- or liq.-phase preparative chromatography.

#### Equivalent Alerting Abstract US A

Supercritical fluid elution chromatography comprises continuously feeding supercritical eluant at constant flow rate through a column, periodically injecting a sample, detecting the emergence of fractions and passing these in a part of the eluent stream to individual separators of a bank, and sepg. components by allowing the supercritical eluant to expand for withdrawal as gas from the separator top while component is taken from the bottom.

The separated eluent is purified, restored to the supercritical state and

recycled so that the quantity of eluent present in the circuit is kept constant. Accumulation of impurities is pref. limited by continuously withdrawing a minor amt. and replacing with fresh eluent.

USE - For purificn. of hydrocarbon mixts., partic. crude naphthalene.

USE - (6pp)

#### **Original Publication Data by Authority**

#### **Original Abstracts:**

The present invention concerns a fractionation process of a mixture by elution chromatography. It is characterized in that the collected eluent is purified, restored to supercritical state and recycled in the head of the column. It concerns a cracking process of mixtures by elution chromatography with liquid in the supercritical state and an installation for its operation. Basic Derwent Week: \*198403\*

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 09649**

(54) Procédé de fractionnement de mélanges par chromatographie d'éluion avec fluide en état supercritique et installation pour sa mise en œuvre.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 7) : B 01 D 15/08; C 07 C 15/24; C 10 G 25/00.

(22) Date de dépôt..... 3 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 9-12-1983.

(71) Déposant : SOCIÉTÉ NATIONALE ELF-AQUITAINE. — FR.

(72) Invention de : Michel Perrut.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Marc-Roger Hirsch, conseil en brevets,  
34, rue de Bassano, 75008 Paris.

PROCEDE DE FRACTIONNEMENT DE MELANGES PAR  
CHROMATOGRAPHIE D'ELUTION AVEC FLUIDE EN ETAT  
SUPERCRIQUE ET INSTALLATION POUR SA MISE EN OEUVRE

5 La présente invention se rapporte à un procédé industriel de fractionnement de mélanges de préférence liquides, mais aussi solides ou gazeux par chromatographie d'élution, l'éluant utilisé étant un fluide en état supercritique.

On sait qu'un fluide en état supercritique, c'est-à-dire dans un  
10 état caractérisé soit par une pression et une température supérieure à la pression et à la température critique pour un corps pur, soit par un point représentatif (pression, température) situé au-delà de l'enveloppe des points critiques représenté sur un diagramme (pression, température) pour un mélange, présente, pour de très nombreuses substances, un pouvoir solvant très nettement supérieur à celui observé lorsque ce fluide  
15 est à l'état gazeux, même comprimé très fortement.

Ces variations très importantes du pouvoir solvant sont d'ailleurs utilisées dans de nombreux procédés d'extraction et de fractionnement qui, dans leur mise en oeuvre, s'apparentent à l'extraction liquide-liquide ou à l'extraction liquide-solide. L'un des avantages de ces  
20 procédés est notamment de permettre une séparation très aisée entre le solvant (fluide en état supercritique) et l'extract, par simple détente.

On a par ailleurs déjà utilisé ce pouvoir solvant élevé pour mettre en oeuvre des méthodes analytiques fondées sur la chromatographie d'élution, l'éluant étant un fluide en état supercritique; de cette  
25 manière, on a pu fractionner à des fins d'analyse des substances de masse moléculaire élevée, qui n'auraient pu être analysées par chromatographie en phase gazeuse, et cela avec des temps d'analyse beaucoup plus courts que ceux nécessaires à leur analyse par chromatographie en phase liquide.

30 Un objet de la présente invention est de permettre, à des fins de

production industrielle, le fractionnement de mélanges en leurs différentes fractions, en utilisant la chromatographie d'élution avec pour éluant un fluide en état supercritique.

Le procédé selon l'invention pour le fractionnement d'un mélange par chromatographie d'élution, l'éluant étant un fluide en état supercritique circulant en continu à débit constant à travers la colonne de chromatographie est caractérisé en ce que l'on injecte de manière périodique, en tête de la colonne, le mélange à fractionner, les fractions du mélange étant recueillies, détectées à la sortie de la colonne et dirigées sélectivement chacune vers un séparateur d'une batterie de séparateurs dans laquelle, par réchauffage et détente, l'éluant est séparé des constituants du mélange, lesdits constituants étant recueillis en pied des séparateurs et l'éluant en tête de ceux-ci, l'éluant recueilli étant purifié, remis en état supercritique et recyclé en tête de la colonne.

Le procédé est caractérisé en outre en ce que l'introduction des fractions du mélange dans les séparateurs est effectuée de manière cyclique, selon la périodicité de l'injection du mélange, celle-ci ayant lieu sous forme de crêneaux périodiques.

La présente invention a également pour objet une installation pour la mise en oeuvre du procédé précité, cette installation comprenant successivement une conduite d'amenée du mélange à fractionner; un injecteur; une colonne de fractionnement de mélange par chromatographie d'élution; un détecteur à la sortie duquel est raccordée une batterie de pièges, chacune des conduites d'entrée dans les pièges étant munie d'un échangeur de chaleur d'une vanne de commande et d'une vanne de détente; un module de recyclage d'éluant; des moyens de recyclage de l'éluant dans l'injecteur, où il se combine au mélange à fractionner.

L'invention a en outre pour objet, une application du procédé précité à la purification de mélanges d'hydrocarbures et notamment de naphtalène brut.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description suivante, donnée uniquement à titre d'exemple, en référence aux dessins annexés dans lesquels:

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation de fractionnement selon l'invention;
- la figure 2a est un diagramme donnant en ordonnées le débit du mélange à fractionner et en abscisse le temps;
- la figure 2b est un diagramme correspondant au précédent et donnant, en fonction du temps, le signal détecté en sortie de la colonne de chromatographie, les "pics" des différentes fractions du mélange initial.

Dans la forme de réalisation choisie et représentée à la figure 1, une installation de fractionnement selon l'invention comprend, une colonne de chromatographie 1 dont la sortie est reliée par une canalisation 2 à l'entrée d'un détecteur 3, à la sortie duquel est raccordée par une canalisation 5 une batterie de pièges 4 disposés en parallèle, l'entrée de chacun de ces pièges 4 étant munie d'une vanne de commande 6, suivie d'un échangeur de chaleur 7 et d'une vanne de détente (6'). La sortie de chacun des pièges est raccordée à un dispositif de purification sur lequel on reviendra ci-après (non représenté à la figure 1).

10 Un conduit de recyclage 8 raccorde en tête les pièges 4 à un module de recyclage d'éluant 9 dont la sortie est reliée par la canalisation 10 à un injecteur 11 qui comporte une entrée 12 en mélange à fractionner et une sortie reliée par une canalisation 13, à travers un échangeur de chaleur 14, à l'entrée de la colonne 1.

15 Le module de recyclage 9 comporte en outre une entrée 15 pour une alimentation régulée en éluant et une sortie de purge 16.

Des moyens, non représentés, assurent l'ouverture et la fermeture cyclique des vannes 6 en fonction de la périodicité des injections de mélange en 12 et des indications fournies par le détecteur 3.

20 Dans l'installation représentée, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'éluant à l'état supercritique provenant du module de recyclage 9, balaie en continu, à débit maintenu constant, la colonne de chromatographie 1, après avoir reçu dans l'injecteur 11, des injections en 12 du mélange à fractionner, généralement sous forme liquide.

25 Pour une meilleure dispersion du mélange dans l'éluant, on prévoit avantageusement un mélangeur statique au niveau de l'injecteur 11. On ajuste la température du fluide (éluant plus mélange) à la valeur souhaitée au moyen de l'échangeur de chaleur 14, puis ce fluide est introduit dans la colonne 1, maintenue adiabatique.

30 De préférence, la colonne de chromatographie est constituée d'un tube cylindrique rempli d'un garnissage granulaire formé soit par un solide poreux adsorbant présentant un comportement sélectif vis-à-vis des constituants du mélange à séparer, soit par un solide poreux inerte qu'on a préalablement imprégné d'un liquide de masse moléculaire élevée présentant aussi un comportement sélectif vis-à-vis du mélange à séparer.

35

Selon le principe de la chromatographie d'élution, les différents constituants du mélange vont se déplacer à des vitesses différentes au sein de la colonne du fait de leur différence d'affinité avec la phase stationnaire (adsorbant ou phase imprégnée).

5 De la sorte, à la sortie de la colonne, on peut obtenir des "pics" séparés dans le temps de chacun des constituants, comme on peut le constater à partir des indications fournies par le détecteur 3. La nature de ce dernier dépend des produits utilisés: spectrophotomètre, ionisation de flamme, catharomètre, mesure de la constante diélectrique.

10 Ainsi, on peut réaliser l'injection du mélange à fractionner sous forme de crêneaux, pendant un temps  $t_I$ , avec une périodicité, ou temps de cycle  $t_c$ . (figure 2a, donnant le débit du mélange D en fonction du temps t).

15 A la sortie de la colonne, on retrouve les pics correspondant à chacun des constituants, avec une même périodicité  $t_c$ ; ces pics caractérisent les différentes fractions du mélange,  $F_1$ ,  $F_2$ , .. (figure 2b).

20 Ces fractions sont très simplement collectées sélectivement dans les pièges 4 par un mouvement cyclique des vannes 6 commandant l'entrée de ceux-ci, sous le contrôle des indications du détecteur 3, avec la périodicité  $t_c$ .

25 Les pièges 4 sont avantageusement de simples séparateurs gazeux-liquide. En effet, la séparation de l'éluant et des fractions de mélange initial ainsi collectées est extrêmement simple: il suffit d'effectuer un léger réchauffage dans les échangeurs 7 et d'une simple détente dans les vannes(6) pour que le fluide en état supercritique soit porté dans un état où sa masse volumique est beaucoup plus faible que précédemment et qu'ainsi la solubilité des fractions du mélange initial soit très fortement abaissée. L'éluant sort ainsi en tête des séparateurs 4, par la canalisation 8 en emportant seulement de très faibles quantités des produits, la majeure partie de ceux-ci étant évacuée en pied des séparateurs en 17.

35 L'éluant sortant en tête des pièges 4 qui se présente à l'état gazeux, doit être reconditionné avant d'être recyclé à l'état supercritique ou liquide subcritique avec une pureté compatible à sa réutilisation comme éluent pour un nouveau cycle.

Il contient encore une faible partie des composants du mélange et on doit donc le purifier si on souhaite le recycler pour diminuer la consommation d'éluant et donc les frais opératoires. Pour cela, on pourra dans de très nombreuses applications utiliser un lit adsorbant qui cap-  
tera sélectivement les impuretés contenues dans le fluide (charbon actif,  
tamis moléculaire, etc...); on utilisera classiquement plusieurs lits ad-  
sorbants dont au moins un sera utilisé à chaque instant pour purifier  
l'éluant pendant que les autres seront en phase de régénération selon la  
procédure habituellement utilisée avec ce type d'appareils. Le gaz puri-  
fié pourra alors être traité de deux façons différentes avant recyclage:  
- soit comprimé à l'état gazeux à la pression souhaitée pour le recy-  
clage et refroidi dans un échangeur de chaleur à la température sou-  
haitée pour le recyclage;  
- soit condensé à l'état liquide à la pression de sortie du lit adsor-  
bant, comprimé grâce à une pompe à la pression souhaitée puis légè-  
rement réchauffé avant l'injection en 11 ou uniquement après l'in-  
jection dans l'échangeur 14 afin d'obtenir à l'entrée de la colonne  
1 la pression et la température souhaitées.

Dans certaines applications, on pourra inclure dans le module de  
recyclage 9 un lit desséchant (tamis moléculaire par exemple) si la  
colonne de chromatographie ou/et le mélange à séparer risque(nt) d'être  
altéré(s) par la présence d'eau dans l'éluant; si l'éluant est un com-  
bustible il peut être nécessaire d'inclure un réacteur de désoxygénation  
catalytique afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans l'éluant recyclé  
par combustion avec l'éluant. Le lit desséchant et le réacteur de dés-  
oxygénation catalytique seront de préférence disposés après le compresseur  
ou la pompe du module de recyclage. Si les deux sont nécessaires, le lit  
desséchant sera toujours placé en aval du réacteur de désoxygénation.

Dans la plupart des applications, il sera nécessaire de prévoir  
des réservoirs tampons de gaz issu des pièges de gaz comprimé ou de li-  
quide subcritique après compression afin de permettre une bonne régulation  
du débit de l'éluant.

Afin d'éliminer l'accumulation de substances inertes présentes  
dans le circuit au démarrage et injectées avec le mélange, on purge en  
continu un faible débit en 16 tout en maintenant la quantité d'éluant  
présent dans le circuit par une alimentation régulée d'éluant en 15.

A titre indicatif, la température d'entrée du mélange dans la  
colonne peut être avantageusement choisie entre  $T_c$  et  $1,2 T_c$  si  $T_c$  est



la température critique de l'éluant (et même dans bien des cas entre  $T_c$  et  $1,05 T_c$ ); la pression d'entrée du mélange doit être supérieure à la pression critique  $P_c$  de l'éluant et peut être avantageusement fixée entre  $1,05 P_c$  et  $2 P_c$  (et dans certains cas particuliers elle peut atteindre 3  $P_c$ ); la pression dans les pièges est par contre inférieure à la pression critique  $P_c$  de l'éluant et peut être choisie entre 0,5 et 0,95  $P_c$  et avantageusement entre 0,8 et 0,9  $P_c$  afin de limiter le coût de la recompression sans diminuer trop le rendement de piégeage.

On comprend immédiatement les avantages déterminants de ce procédé par rapport aux procédés de chromatographie préparative en phase gazeuse et en phase liquide:

- la température utilisée pour le fractionnement peut être très notablement plus basse qu'en chromatographie en phase gazeuse du fait de la haute solubilité des composants du mélange dans le fluide en état supercritique et du fait qu'on n'a donc pas à vaporiser ce mélange; on lève ainsi les obstacles majeurs liés à la fragilité des molécules et à la stabilité des phases stationnaires (surtout les phases polaires);
  - la séparation éluant-fraction est beaucoup plus aisée qu'en chromatographie en phase gazeuse (condensation sur une paroi froide avec le problème de la formation de brouillards) et qu'en chromatographie en phase liquide (distillation de mélanges très dilués par l'éluant).
- D'autres avantages peuvent également être avancés, relatifs à l'économie de l'opération, liés à la faible viscosité du fluide en état supercritique et à sa grande diffusivité permettant d'utiliser des vitesses de passage élevées sans affecter l'efficacité de séparation et conduisant donc à des productivités élevées.


Dans le cas où le mélange à fractionner est initialement sous forme solide ou gazeuse, il est avantageux de le dissoudre préalablement dans un certain volume d'éluant (à l'état liquide ou supercritique selon des cas) et d'utiliser dans le procédé décrit cette solution à la façon de mélanges liquides.





Dans certaines applications, il peut être avantageux de faire varier la pression d'entrée de l'éluant de la colonne avec une période égale à celle du cycle d'injection; une augmentation de la pression au cours du cycle peut diminuer le temps de passage des composés les plus retenus et donc augmenter la productivité de l'installation.

On donne maintenant un exemple d'application du procédé selon l'invention:

La colonne de chromatographie qui a 1,5 m de long et 0,125 m de diamètre intérieur, est remplie d'un matériau classique (brique cuite  
5 broyée de type chromosorb P de granulométrie 200-250 $\mu$ ) imprégné de polyéthylène glycol (masse molaire moyenne 6000) à un taux voisin de 20%; le fluide vecteur utilisé est le n-pentane (coordonnées critiques: Tc = 469,7 K et Pc = 3,33 MPa).

La température d'entrée dans la colonne est très soigneusement  
10 maintenue à 215°C ( $\pm 0,3^\circ\text{C}$  environ) et les pressions d'entrée à 4,20 MPa ( $\pm 0,02$  MPa); le débit de fluide est régulé avec précision à 100 kg/h. Les pièges sont maintenus à une pression de 2,2 MPa et à une température de 210°C.

Dans ces conditions, on va mettre en oeuvre la purification de  
15 naphthalène ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$  ); une mesure classique du nombre de plateaux théoriques effectués par injection de naphthalène pur conduit à 450 ( $\pm 50$ ) soit une hauteur d'étage théorique voisine de 3 mm; cette efficacité ne peut être obtenue que grâce à un tassement très soigné de la colonne, qu'on soumet lors du remplissage à un cycle de vibrations et chocs vio-  
20 lents, et à une régulation très soignée des paramètres opératoires.

Le naphthalène brut à purifier contient environ 5% d'impuretés cons-  
tituées d'hydrocarbures monocycliques alkylés ( , , ...) et d'hydrocarbures dicycliques alkylés ( , , ...) ainsi que des traces d'hydrocarbures de structures diverses, dont les points  
25 d'ébullition sont voisins de celui du naphthalène (la pureté du naphthalène brut peut être évaluée par son point de fusion soit Tf = 76,8°C). Pour une injection durant 15 s et correspondant à 60 g pour un débit de 4 g/s, les paramètres optimaux du cycle d'injection et de piégeage ont été choi-  
sis à titre d'exemple:

- 30 - injection: 0 - 15 s;  
- piège produit pur: 190-220 s;  
- piège produit à recycler: 180-190 s et 220-235 s;  
- piège impuretés concentrées: 0-180 s et 235-290 s.

On obtient alors un rendement de 70% en produit "pur" (environ  
35 0,5% d'impuretés, température de fusion Tf = 79,6°C), 20% de produit à recycler (Tf = 77,2°C) et 10% d'impuretés concentrées.

Compte tenu du temps de passage du composé le moins retenu (environ 150 s) et afin d'augmenter la productivité, on peut réduire le temps de cycle à 140 s en effectuant l'injection avant la sortie du "pic" précédent de la colonne, soit à  $t = 150$  s dans le cycle précédent; on a alors

5 le cycle suivant:

- injection: 0-15 s;
- piège produit pur: 40-70 s;
- piège produit à recycler: 30-40 et 70-85 s;
- piège impuretés: 0-30 et 85-140 s.

10 Les résultats obtenus pour les rendements et les puretés restent voisins de ceux décrits précédemment; la productivité atteint avec ce cycle 1,05 kg/h de produit purifié.

Dans cette application, la purification du fluide vecteur est mise en oeuvre sur un lit de charbon actif d'une contenance de 100 l environ;

15 on régénère par précaution tous les 5 jours environ; le pentane et la charge contenant des quantités infimes d'eau, il n'a pas été nécessaire de mettre en oeuvre un traitement de déshydratation.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de fractionnement d'un mélange par chromatographie d'élu-tion, l'éluant étant un fluide en état supercritique circulant en continu à débit constant à travers la colonne de chromatographie caractérisé e  
5 que l'on injecte de manière périodique, en tête de la colonne, le mé-lange à fractionner, les fractions du mélange étant recueillies, détec-tées à la sortie de la colonne et dirigées sélectivement chacune vers un séparateur d'une batterie de séparateurs dans laquelle, par réchauffage et détente, l'éluant est séparé des constituants du mélange, lesdits cons-  
10 tituants étant recueillis en pied des séparateurs et l'éluant en tête de ceux-ci, l'éluant recueilli étant purifié, remis en état supercritique et recyclé en tête de la colonne.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'in-troduction des fractions du mélange dans les séparateurs est effectuée  
15 de manière cyclique, selon la périodicité de l'injection du mélange, celle-ci ayant lieu sous forme de crêneaux périodiques.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on purge en continu un faible débit d'éluant avant introduction dans la colonne tandis qu'on maintient constante la quantité d'éluant  
20 présent dans le circuit par alimentation régulée.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température d'entrée du mélange est choisie entre  $T_c$  et  $1,2 T_c$ ,  $T_c$  étant la température critique de l'éluant, et de préfé-rence entre  $T_c$  et  $1,05 T_c$ , tandis que la pression d'entrée du mélange est  
25 supérieure à la pression critique  $P_c$  de l'éluant et est comprise entre  $1,05 P_c$  et  $3 P_c$ , de préférence  $1,05 P_c$  et  $2 P_c$ .

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la pression dans les séparateurs est inférieure à  $P_c$  et est comprise entre  $0,5$  et  $0,95 P_c$ , de préférence entre  $0,8$  et  $0,9 P_c$ .  
30

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'éluant purifié est comprimé à l'état gazeux, puis refroidi afin d'être recyclé à la température et à la pression désirée.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'éluant purifié est condensé, puis comprimé dans  
35 une pompe, puis éventuellement rechauffé afin d'être recyclé à la pres-sion et température désirée.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la pression d'entrée de la colonne de chromatogra-  
phie est modulée en fonction du temps avec une période identique à celle

du cycle d'injection.

9.- Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comporte successivement une conduite (12) d'amenée du mélange à fractionner; un injecteur (11); une colonne (1) de fractionnement de mélange par chromatographie d'élution; un détecteur (3) à la sortie duquel est raccordée une batterie de pièges (4), chacune des conduites d'entrée dans les pièges (4) étant munie d'un échangeur de chaleur (7) d'une vanne de commande (6) d'un échangeur de chaleur (7) et d'une vanne de détente (6') un module de recyclage d'éluant (9); des moyens (10) de recyclage de l'éluant (9) dans l'injecteur (11), où il se combine au mélange à fractionner.

10.- Application du procédé selon les revendications 1 à 8, à la purification de mélanges d'hydrocarbures et notamment du naphthalène brut.

1/1

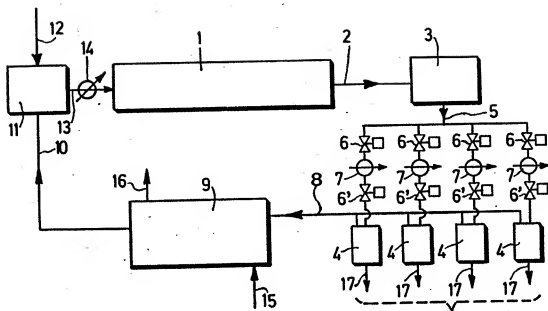


FIG. 1

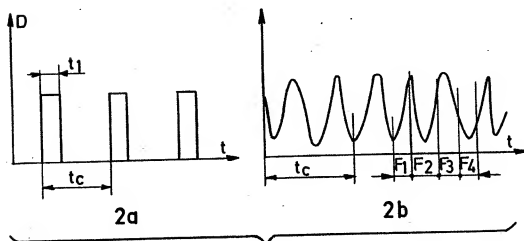


FIG. 2